

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-22504

(P2004-22504A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/62	H O 1 M 4/62	5 H O 2 9
H O 1 M 4/02	H O 1 M 4/02	5 H O 5 0
H O 1 M 4/04	H O 1 M 4/02	D
H O 1 M 10/40	H O 1 M 4/04	Z
	H O 1 M 10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)		
(21) 出願番号	特願2002-180107 (P2002-180107)	(71) 出願人 590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞5 75番地
(22) 出願日	平成14年6月20日 (2002. 6. 20)	(74) 代理人 100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人 100064808 弁理士 志賀 正武
		(72) 発明者 松原 恵子 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン横浜研究所 電子研究所内
		(72) 発明者 津野 利章 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン横浜研究所 電子研究所内
最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極及びリチウム二次電池及びリチウム二次電池用の電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム化合物を用いた非水電解液二次電池に好適な二次電池用バインダー水性分散液を使用した電極および電池を提供する。

【解決手段】 非晶質ポリプロピレンホモポリマー又は、プロピレンと炭素数が2〜8のオレフィンとの共重合体であってプロピレン含有率が50質量%以上となる非晶質共重合体をバインダーとし、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーを分散剤とする結着剤と、水溶性高分子および活物質粉末からなる電極を提供することにより、従来の二次電池では得られなかったサイクル特性を得ることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属集電体上に少なくとも活物質粉末、結着剤及び水溶性高分子からなる電極層が形成されてなり、

前記結着剤が、非晶質ポリアロピレンホモポリマー又は、アロピレンと炭素数が2～8のオレフィンとからなる非晶質共重合体と、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーとからなることを特徴とするリチウム二次電池用の電極。

【請求項2】

前記非晶質共重合体に含まれるアロピレンの含有率が50質量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用の電極。

10

【請求項3】

前記結着剤が前記活物質粉末に対して0.1質量%以上10質量%以下の範囲に含まれることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項4】

前記水溶性高分子が前記活物質粉末に対して0.1質量%以上10質量%以下の範囲に含まれることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項5】

請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の電極を具備してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】

非晶質ポリアロピレンホモポリマー又は、アロピレンと炭素数が2～8のオレフィンとからなる非晶質共重合体が、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーからなる分散剤によって水に分散されてなるバインダー水性分散液と、電極活物質粉末及び水溶性高分子とを混合してペーストを製し、該ペーストを金属集電体上に塗布するとともに60℃以上180℃以下の温度で乾燥することを特徴とするリチウム二次電池用の電極の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用の電極及びその製法並びにリチウム二次電池に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池の負極材料として、リチウムが電析するおそれがないことなどの理由から、コークスや黒鉛などの炭素材料がリチウム金属に代わる負極活物質材料として提案されている。

【0003】

上記炭素材料を使用した負極は、通常、負極活物質である炭素材料および必要に応じて導電性材料と結着剤とを混合、してペーストとし、これをドクターブレード法等にて金属集電体に塗布した後、乾燥する方法などにより作製される。

従来のリチウム二次電池の負極の結着剤にはポリフッ化ビニレン(PVdF)が、また上記ペーストの分散媒にはPVdFを溶解可能なN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が多用されてきた。

40

【0004】

しかしながら、PVdFを結着剤として用いた場合は、PVdF鎖が負極活物質を被覆するため、負極活物質が本来的に有する性能を発揮できないという問題があった。

また、PVdFを用いた場合には金属集電体と活物質との結着力が必ずしも十分でないため、充放電を繰り返した行くと、炭素粉末が金属集電体から剥離して電池容量が次第に低下する、すなわちサイクル特性が短いという問題があった。

更に、ペーストの分散媒に有機溶媒であるNMPを用いるため、電極の乾燥時に生じるNMP蒸気の回収が必要となり、また安全面からも問題があった。

50

【0005】

一方、スチレンアタジエンゴム（SBR）やポリ4フッ化エチレン（PTFE）等は、負極活物質を覆うことが少なく、しかも水系の分散液として使用できるため、上記のPVdFの際の問題は生じないものの、金属集電体と活物質との結着力がPVdFより劣るため、サイクル特性が更に短くなるといった問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の課題等を解決するためになされたものであり、負極活物質の結着性に優れ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池用の電極及びその製造方法並びにリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記従来技術の課題等について鋭意検討した結果、非晶質ポリフロビレンホモポリマー又は、フロビレンと炭素数が2〜8のオレフィンとの共重合体に於いて、フロビレンの含有率を特定量以上とする非晶質共重合体とアクリル系コポリマーとを結着剤とし、増粘剤として水溶性高分子を用いることと、上記目的の二次電池用、特にリチウム二次電池用の電極が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0008】

すなわち、本発明のリチウム二次電池用の電極は、金属集電体上に少なくとも活物質粉末及び結着剤からなる電極層が形成されてなり、前記結着剤が、非晶質ポリフロビレンホモポリマー又は、フロビレンと炭素数が2〜8のオレフィンとからなる非晶質共重合体と、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーとからなることを特徴とする。

【0009】

係るリチウム二次電池用の電極によれば、金属集電体に対する活物質粉末の密着性が十分となり、また活物質粉末同士の結着性も高まるので、充放電時の活物質粉末の体積変化による活物質粉末の脱落を防止することができ、充放電サイクルに伴う容量劣化を防止することができ。

特に、本発明に係る結着剤は、従来のポリフッ化ビニリデン等比べて結着性が更に優れるので、少量の添加でも十分な結着性が得られる。これにより、結着剤の量を少なくして活物質粉末の添加量を増やすことができ、電池の充放電容量を向上させることができる。また、電極中における電気の不良導体である結着剤の割合が少ないため、電極のインピーダンスが低減し、電池の高率電流特性が向上する。

【0010】

また本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載のリチウム二次電池用の電極であり、前記非晶質共重合体に含まれるフロビレンの含有率が50質量%以上であることを特徴とする。

【0011】

係るリチウム二次電池用の電極によれば、非晶質共重合体に含まれるフロビレンの含有率を50質量%以上とすることと結着剤の結着性を高めることができる。

【0012】

また本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載のリチウム二次電池用の電極であり、前記結着剤が前記活物質粉末に対して0.1質量%以上10質量%以下の範囲に含まれることを特徴とする。

【0013】

係るリチウム二次電池用の電極によれば、結着剤の添加量を上記の範囲にすることと、電極活物質が脱落するおそれがなく、また電池特性が低下するおそれがない。

【0014】

また本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載のリチウム二次電池用の電極であり、前記水溶性高分子が前記活物質粉末に対して0.1質量%以上10質量%以下の範囲で

10

20

30

40

50

含まれることを特徴とする。

【0015】

係るリチウム二次電池用の電極によれば、前記水溶性高分子は増粘剤として使用され、水溶性高分子の添加量を上記の範囲にすること、で、電極活物質が脱落するおそれがなく、また電池特性が低下するおそれがない。また、水溶性高分子としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N、N-ジメチルアクリルアミド、ポリエチレニミン、ポリオキシエチレン、ポリ（2-メトキシエトキシエチレン）、ポリ（3-モルフィリニルエチレン）、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、アミロース等が挙げられるが、CMCが特に好ましい。CMCは高い増粘性があり、すぐれた塗工特性を与えるとともに、接着力も高いため、集電体からの活物質の脱落を防ぎ、優れたサイクル特性を達成することができる。

【0016】

次に本発明のリチウム二次電池は、先のいずれかに記載の電極を具備してなることを特徴とする。

【0017】

係るリチウム二次電池によれば、金属集電体に対する活物質粉末の密着性及び活物質粉末同士の結着性に優れた上記の電極を備えているので、充放電時の活物質粉末の体積変化による活物質粉末の脱落を防止することができ、充放電サイクルに伴う容量劣化を防止することができ。また、電極中における電気の不良導体である結着剤が少ないため、電極のインピーダンスが低減し、電池の高率電流特性が向上する。

特に、本発明に係る電極は、負極電極としての使用が好ましい。

【0018】

次に、本発明のリチウム二次電池用の電極の製造方法は、非晶質ポリプロピレンホモポリマー又は、プロピレンと炭素数が2～8のオレフィンとからなる非晶質共重合体が、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーからなる分散剤によって水に分散されてなるバインダー水性分散液と、電極活物質粉末および増粘剤として水溶性高分子とを混合してペーストを作製し、該ペーストを金属集電体に塗布するとともに60℃以上180℃以下の温度で乾燥することを特徴とする。

【0019】

係るリチウム二次電池用の電極の製造方法によれば、水性分散液に分散された水性バインダーおよび水性増粘剤を使用するので、従来の有機溶媒系のバインダー分散液を使用する場合のように有機溶媒の処理のための特別の設備を必要とせず、低コストで環境面に優れた製造方法となる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明に係るリチウム二次電池用の電極は、特に負極として用いられるもので、金属集電体上に少なくとも負極活物質粉末（活物質粉末）及び結着剤からなる電極層が形成されてなるシート状のものである。

尚、本発明に係る負極は、上記のシート状のものに限るものではなく、負極活物質と結着剤の混合物を、円柱状、円盤状、板状若しくは柱状に固化成形したものであってもよい。

【0021】

負極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵・放出が可能なものが好ましく、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロピーズ、フラーレン、非晶質炭素等の炭素質材料を例示できる。また、リチウムと合金化が可能な金属単体やこの金属と炭素質材料を含む複合物も負極活物質として例示できる。リチウムと合金化が可能な金属としては、Al、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Ge等を例示できる。

10

20

30

40

50

【0022】

また、負極活物質と結着剤の他に導電助材を添加しても良く、この導電助材としては、ニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボン等を挙げることができる。カーボンとしては、グッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン類を挙げることができる。

また、金属集電体としては、パンチングメタル、エキスパンドメタル、金網、発泡金属、網状金属繊維結合体、ニッケル箔、銅箔などを挙げることができる。

【0023】

本発明に係るリチウム二次電池用の負極における結着剤として、本発明に係るバインダー水性分散液に含まれる結着剤が用いられる。この結着剤は、非晶質ポリアロピレンホモポリマー又は、アロピレンと炭素数が2～8のオレフィンとの共重合体であってアロピレン含有率が50質量%以上となる非晶質共重合体からなるバインダーと、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーからなる分散剤とを含有するものであり、前記バインダーが前記分散剤によって水に分散された状態で用いられる。

【0024】

非晶質共重合体中のアロピレン成分が50質量%未満であると、他材料との相溶性が低下し、結果として接着力が低下することとなり、好ましくない。

【0025】

本発明に係る結着剤は、上記のバインダーを水に分散させた水性分散液として用いることが好適であり、その際の分散剤としては(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのコポリマーが用いられ、(メタ)アクリル酸が10～80モル%、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが2種類以上90～20モル%を含むことが望ましい。この分散剤は、結着剤としてバインダーとともに負極に含有される。

【0026】

上記結着剤に増粘剤として水溶性高分子を活物質粉末に対して0.1質量%以上10質量%以下の範囲で添加することにより、塗工性が向上するとともに、電極活物質が脱落するおそれがなく、また電池特性が低下するおそれがない電極を製造することができる。

【0027】

また、水溶性高分子としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N、N-ジメチルアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレン、ポリ(2-メトキシエトキシエチレン)、ポリ(3-モルフォリニルエチレン)、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオリド、アミロース等が挙げられるが、CMCが特に好ましい。

【0028】

本発明においては上述した非晶質の単独重合体または非晶質共重合体を含有する二次電池用のバインダー水性分散液を負極に用いる場合は、黒鉛等の負極活物質100質量部に対して結着剤が0.05～20.0質量部となるように添加して用いる。好ましくは、0.1～10.0質量部である。結着剤が0.05質量部未満であると、負極活物質を金属集電体に結着させる力が不十分となり、脱落し電池の容量が低下するおそれがある。一方、結着剤が20質量部を越えて多すぎると、電極のインピーダンスが増加し電池特性が低下するとともに、電極の柔軟性が著しく低下するため好ましくない。

【0029】

また、本発明の負極においては、黒鉛等の負極活物質100質量部に対して増粘剤として水溶性高分子を0.1～10.0質量部(0.1～10質量%)添加して用いることが好ましい。水溶性高分子の量が0.1質量部未満であると、ペーストの粘度が低下し、塗工性が著しく低下するとともに、負極活物質を金属集電体に結着させる力が不十分となり、脱落し電池の容量が低下するおそれがある。一方、分散剤の量が10質量部を越えて多すぎると、電極のインピーダンスが増加し電池特性が低下するとともに、電極の柔軟性が著しく低下するため好ましくない。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明に係る二次電池用のバインダーを用いて構成される負極は、例えば、上記バインダーが上記分散剤によって水に分散されてなるバインダー水性分散液と水に溶解した水溶性高分子を混合し、さらにこの混合物と負極活性物質粉末とを混合してペーストを作製し、このペーストを金属集電体上に塗布するとともに60℃以上180℃以下の温度で乾燥することにより作成される。

また、上記ペーストに金属集電体を浸したのち、乾燥して作製することもできる。

【0031】

ペーストの乾燥温度が60℃未満では、ペーストを十分に乾燥させることができず、多量の水が負極内に残存し、この水が電池内でリチウムと反応して水素を発生させてしまうので好ましくなく、また乾燥温度が180℃を超えると、結着剤および水溶性高分子の一部が熱分解するおそれがあるので好ましくない。

【0032】

本発明に係るリチウム二次電池の正極は、通常のリチウム二次電池で用いる正極よく、正極活性物質粉末にポリフッ化ビニリアン等の結着剤とカーボンブラック等の導電助材を混合してシート状、平円板状等に成形したものを例示できる。

正極活性物質には、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 等が好ましい。また、 TiS 、 MoS 、有機シスルフィド化合物または有機ボリスルフィド化合物等のリチウムを吸蔵・放出が可能なものを用いても良い。また、導電助材には、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、フューネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレンなどの導電性材料等が好ましい。更に、結着剤としてはポリフッ化ビニリアンの他に、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性ポリマーを用いることもできる。

正極は、正極活性物質粉末と結着剤と導電助材とを含むペーストを、金属基板上に塗布、乾燥させたのち、ロールプレスを用いて成形される。

【0033】

またセパレーターとしては、リチウム二次電池に使用されるいかなるものであってもよく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維などが挙げられる。

【0034】

リチウム二次電池の電解質としては、例えば、非アロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液を例示できる。

非アロトン性溶媒としては、フロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アチレンカーボネート、ペンタニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフロピルカーボネート、メチルイソフロピルカーボネート、エチルアチルカーボネート、ジエチルアチルカーボネート、ジイソフロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非アロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒、さらにリチウム二次電池用の溶媒として従来から知られているものを例示でき、特にフロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アチレンカーボネートのいずれか1つを含むとともにジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートのいずれか1つを含むものが好ましい。

【0035】

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただしx、yは自然数）、 LiCl 、 LiI 等のうちの1種または2種以上の

10

20

30

40

50

リチウム塩を混合させてなるものや、リチウム二次電池用のリチウム塩として従来から知られているものを例示でき、特に LiPF_6 、 LiBF_4 のいずれかが1つを含むものが好ましい。

【0036】

また電解質の別の例として、上記の有機電解液と、上記の有機電解液に対して膨潤性が高いPEO、PPO、PAN、PVdF、PMA、PMAA等のポリマーあるいはその重合体が混合したるポリマー電解質を例示できる。

【0037】

本発明に係るリチウム二次電池は、上述した正極及び負極、セパレーターと電解質とを常法に従って金属容器に封入することにより作製されるものである。

【0038】

このように構成される本発明のリチウム二次電池用の電極を用いることで、金属集電体への負極活物質の結着が十分となり、充放電の進行に伴う金属集電体からの負極活物質の脱落を防止でき、従来得られなかったサイクル特性を得ることができるとなる。

【0039】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例によって何ら制限されるものではない。

【0040】

【負極電極の製造】

（実施例1）

フロビレン／1-アテンコポリマー-非晶質共重合体（フロビレン含有率60質量%、ヘプタン不溶分：0.1質量%、密度（25℃）：0.879/g³、数平均分子量：7,000、溶融粘度（190℃）：20,000 mPa・s）を、アクリル酸21重量部、エチルアクリエート30重量部、アチルメタクリレート56.8重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8重量部を加えて重合させて合成したアクリル系コポリマーの中和物水溶液26.8質量部に更に水を113.8質量部加えたものを添加することにより得られた水溶性結着剤を固形分が1.5重量部となるように平均粒径18μmの天然黒鉛97重量部に添加した。

さらに、カルボキシメチルセルロース（CMC）1.5重量部と水110重量部を加え、ホモジナイザーで30分して、負極スラリーを調整し、これを銅箔に塗布した。さらに180℃で10分間乾燥させた後、電極層の厚さが100μm、塗膜密度1.69/g³となるようにロールプレスで圧延した。

この電極を幅2.5cm、長さ15cmに切り出し、プラスチック製の板に銅箔を下にして接着し、黒鉛表面には同幅で長さが17cmの粘着テープを張り付け、テープの一端を引っ張り試験機の治具にはさみ、電極に対し垂直方向に引っ張った場合の引っ張り強度を測定した。

【0041】

（比較例1）

天然黒鉛97重量部、スチレンブタジエンゴム（SBR）を1.5重量部、CMCを1.5重量部と水とを混合して負極スラリーを作成したこと以外は実施例1と同様にして比較例1の負極電極を製造し、実施例1と同様な方法で引っ張り試験を行った。

【0042】

（比較例2）

天然黒鉛92質量部、PVdF 8質量部にNMPを混合し、負極スラリーを作成したこと以外は実施例1と同様にして比較例2の負極電極を製造し、実施例1と同様な方法で引っ張り試験を行った。

【0043】

実施例1、比較例1、2の引っ張り試験の結果を表1に示す。

【0044】

10

20

30

40

50

【表 1】

サンプル No.	引張り強度(mN/cm)
実施例 1	1213
比較例 1	666
比較例 2	1057

10

【0045】

表 1 に示すように、実施例 1 の電極の引張り強度は比較例 1、2 に比べ高く、実施例 1 で使用したオレフィン系共晶質共重合体とアクリル系分散剤によって構成される結着剤が優れた接着性をもつことがわかる。増粘剤として使用している CMC はそれ自身接着性をもっているが、実施例 1 と比較例 1 で用いた CMC は同一のものであり、実施例 1 と同じ CMC を同量使用して電極を作成していることから、水系結着剤として広く知られている SBR に比べ、オレフィン系共晶質共重合体とアクリル系分散剤によって構成される結着剤がより高い接着力をもつことがわかる。

【0046】

「電池の製造」

(実施例 2)

20

実施例 1 で作成した電極のリチウムイオン二次電池の負極としての評価をするため、前記電極を 13 mm の円形に打ち抜いたものを作用極、円形に打ち抜いた金属リチウム箔を対極とし、作用極と対極の間にポリプロピレン製セパレーターを挿入し、電解液としてジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC) およびエチレンカーボネート (EC) の混合溶媒に LiPF₆ が 1 mol/L となるように溶解したものを加えることにより、実施例 2 のコイン型のテストセルを製作した。

【0047】

「電池評価性能評価」

30

上記の実施例 2 のテストセルを用いて充放電試験を行った。充放電電流密度を 0.2 C とし、充電終止電圧を 0 V (Li⁻/Li⁺) とし、放電終止電圧を 1.5 V (Li⁻/Li⁺) とする充放電試験を 4 回行った。次いで、充放電電流密度を 1 C とし、充電終止電圧を 0 V とし、放電終止電圧を 1.5 V とする充放電試験を 50 回行った。なお、すべての充放電試験は定電流/定電圧で行い、定電圧充電の終止電流は 0.01 C とした。そして、1 サイクル目の放電容量と、5 サイクル目の放電容量を 100% としたときの 54 サイクル目の放電容量維持率をそれぞれ求めた。結果を表 2 に示す。

【0048】

(実施例 3)

天然黒鉛 94 質量部、実施例 1 で使用した水性結着剤を固形分 8 質量部、カルボキシメチルセルロース 8 質量部としたこと以外は実施例 2 と同様にして実施例 3 のテストセルを作成し、更にこのテストセルについて実施例 2 と同様にして充放電試験を行った。結果を表 2 に併せて示す。

40

【0049】

(実施例 4)

天然黒鉛 99 質量部、実施例 1 で使用した水性結着剤を固形分 0.5 質量部、カルボキシメチルセルロース 0.5 質量部としたこと以外は実施例 2 と同様にして実施例 4 のテストセルを作成し、更にこのテストセルについて実施例 2 と同様にして充放電試験を行った。結果を表 2 に併せて示す。

【0050】

50

(実施例 5)

負極スラリーを調製してこれを銅箔に塗布し、更に 200℃で 10 分間乾燥させたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 のテストセルを作成し、更にこのテストセルについて実施例 2 と同様にして充放電試験を行った。結果を表 2 に併せて示す。

【0051】

(比較例 3)

比較例 1 で作成した電極を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして比較例 3 のテストセルを作成し、更にこのテストセルについて実施例 2 と同様にして充放電試験を行った。結果を表 2 に併せて示す。

【0052】

(比較例 4)

比較例 2 で作成した電極を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして比較例 4 のテストセルを作成し、更にこのテストセルについて実施例 2 と同様にして充放電試験を行った。結果を表 2 に併せて示す。

【0053】

【表 2】

	結着剤	乾燥 温度 (°C)	1 サイクル目(0.2c)		1 サイクル目(1c)		容量維持率 (54th/1st)
			放電容量 (mAh/g)	充放電 効率(%)	放電容量 (mAh/g)		
実施例2	本発明の結着剤 1.5%, CMC 1.5%	130	366	95.8	360		88.3
実施例3	本発明の結着剤 3.0%, CMC 3.0%	130	358	94.2	348		83.6
実施例4	本発明の結着剤 0.5%, CMC 0.5%	130	360	95.1	340		69.8
実施例5	本発明の結着剤 1.5%, CMC 1.5%	200	355	92.7	321		65.9
比較例3	SBR 1.5%, CMC 1.5%	130	365	94.5	357		81.1
比較例4	PVdF 8%	130	358	92.2	342		70.5

【0054】

表2に示すように、実施例2及び3の電池では、0.2Cでの1サイクル目の放電容量がそれぞれ366mAh/g、358mAh/gとなり、容量維持率がそれぞれ88.3%、83.6%となり、いずれも高い放電容量と優れたサイクル特性を示している。実施例3の方がやや低い値だが、これは結着剤及びCMCの量が実施例4より若干多いために天

10

20

30

40

50

然黒鉛量が相対的に低下したためと考えられる。

【0055】

次に、実施例4の電池では、0.2Cでの1サイクル目の放電容量が360mAh/9と良好だが、容量維持率が69.8%と比較的低い値を示している。これは、結着剤の量が若干低いために、サイクルの進行に伴って天然黒鉛を含む電極層と銅箔との密着性が低下したためと考えられる。

更に、実施例5では、0.2Cでの1サイクル目の放電容量が355mAh/9と良好だが、容量維持率が65.9%と比較的低い値を示している。これは、負極製造時の乾燥温度が200℃と高温であったため、結着剤の一部が熱により劣化し、サイクルの進行に伴って天然黒鉛を含む電極層と銅箔との密着性が低下したためと考えられる。

【0056】

また、比較例3では、結着剤量が同量の実施例2と比較して、容量維持率が低下している。これは、SBRの結着力が本発明に係る結着剤よりも低いために、サイクル特性に差が生じたものと考えられる。

また、比較例4では、PVdFを8%添加しても実施例2の容量維持率の水準まで到達せず、本発明の結着剤よりも劣るものであることが分かる。

【0057】

上記表2の結果から明らかなように、実施例2の電池は比較例3の電池に比べて、充放電を繰り返した場合の容量維持率に優れることが判った。これは、オレフィン系共晶質重合体とアクリル系分散剤によって構成される結着剤を用いた本発明の負極が、金属集電体と活物質の結着性に優れているとともに、電極中に於ける電気的不良導体である結着剤の割合が少ないため、1Cのような高率電流でも活物質へのリチウムイオンの挿入・脱理がスムーズに行われ、優れたサイクル特性を示しているものである。

【0058】

なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

【0059】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム二次電池用の電極によれば、金属集電体に対する活物質粉末の密着性が十分となり、また活物質粉末同士の結着性も高まるので、充放電時の活物質粉末の体積変化による活物質粉末の脱落を防止することができ、充放電サイクルに伴う容量劣化を防止することができる。特に、本発明に係る結着剤は、従来のポリフッ化ビニリデン等と比べて結着性が更に優れるので、少量の添加でも十分な結着性が得られる。これにより、結着剤の量を少なくして活物質粉末の添加量を増やすことができ、電池の充放電容量を向上させることができる。とともに、電極中に於ける電気的不良導体である結着剤の割合が少ないため、1Cのような高率電流でも活物質へのリチウムイオンの挿入・脱理がスムーズに行われ、優れたサイクル特性を与えることができる。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 輝

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン横浜研究所 電子研究所内

(72)発明者 沈 允

大韓民国天安市聖域洞508 サムスンエスアイ株式会社内

ドチーム(参考) SH029 AJ03 AJ05 AJ11 AK02 AK03 AK05 AK15 AL03 AL07 AL08
AL12 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 CJ02 CJ08
CJ22 DJ08 DJ18 EJ12 EJ14 HJ01 HJ02 HJ14
SH050 AA07 AA08 AA14 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA19
CA26 CB07 CB08 CB09 CB12 DA11 EA23 EA28 GA02 GA10
GA22 HA01 HA02 HA14